

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-184808

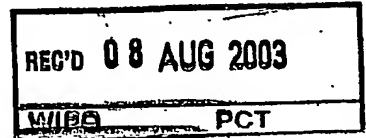
[ST.10/C]:

[JP2002-184808]

出 願 人

Applicant(s):

旭化成株式会社

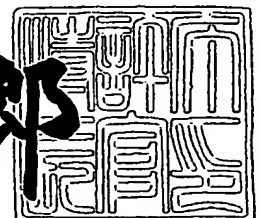


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3051812

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020138

【提出日】 平成14年 6月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41C 1/05

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

 【氏名】 山田 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

 【氏名】 横田 昌久

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物および印刷原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20℃において固体状の樹脂（a）、重合性不飽和基を有する有機化合物（b）、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が 1 nm 以上 1000 nm 以下、細孔容積が 0.1 ml/g 以上 10 ml/g 以下、かつ吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上 $2000\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である無機多孔質体（c）を含有するレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 20℃において固体状の樹脂（a）の数平均分子量が5000から30万、重合性不飽和基を有する有機化合物（b）の数平均分子量が5000未満である、請求項1記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【請求項3】 20℃において固体状の樹脂（a）が、軟化温度が500℃以下の熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂を樹脂（a）全重量の30wt%以上含有する請求項1に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【請求項4】 有機化合物（b）の全体量の20wt%以上が脂環族、芳香族の少なくとも1種類以上の誘導体である請求項1に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【請求項5】 無機多孔質体（c）の数平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1から5のいずれかに記載の樹脂組成物を、シート状、又は円筒状に成形したのち、光、若しくは電子線の照射により架橋硬化せしめて得られるレーザー彫刻印刷原版。

【請求項7】 請求項6に記載の印刷原版の下部に、ショアA硬度が20度以上70度以下の一定厚さのエラストマー層を少なくとも1層有する多層レーザー彫刻印刷原版。

【請求項8】 エラストマー層が、常温で液状の感光性樹脂組成物を硬化して形成される請求項7記載の多層レーザー彫刻印刷原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】

本発明はレーザー彫刻によるフレキソ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターンの形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成に適したレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物およびレーザー彫刻印刷原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

段ボール、紙器、紙袋、軟包装用フィルムなどの包装材、壁紙、化粧板などの建装材、ラベル印刷などに用いられるフレキソ印刷は各種の印刷方式の中でその比重を高めている。これに用いる印刷版の製作には、通常、感光性樹脂が用いられることが多く、液状の樹脂、又はシート状に成形された固体樹脂板を用い、フォトマスクを感光性樹脂上に置き、マスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、非架橋部分を現像液で洗い落とすという方法が用いられてきた。近年、感光性樹脂表面にブラックレーヤーという薄い光吸収層を設け、これにレーザー光を照射し感光性樹脂板上に直接マスク画像を形成後、そのマスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、光の非照射部分の非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキソCTPという技術が開発され、印刷版製作の効率改善効果から、採用が進みつつある。しかしながら、この技術も現像工程が残るなど、効率改善効果も限られたものであり、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成し、しかも現像不要である技術の開発が求められている。

【0003】

その方法として直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。この方法で凸版印刷版やスタンプを作成することは既に行なわれており、それに用いられる材料も知られている。

例えば米国特許3549733号ではポリオキシメチレンまたはポリクロラルを用いることが開示されている。また特表平10-512823号公報（ドイツ国特許A19625749号）にはシリコンポリマーもしくはシリコンフ

ッ素ポリマーを用いることが記載されており、その実施例ではアモルファスシリカ等の充填剤を配合している。しかし、これらの公報に記載の発明では、感光性樹脂は用いられておらず、また、アモルファスシリカ添加の効果についても機械的強化と高価なエラストマー量を減らす目的としている。

【0004】

特開2001-121833号公報（欧州特許公開1080883号公報）には、シリコンゴムを用い、その中にレーザー光線の吸収体としてカーボンブラックを混合する記載があるが、感光性樹脂を用いたものではない。また、特開2001-328365号公報には、グラフト共重合体中に可視光の波長よりも小さな粒子径の無孔質シリカを充填し、機械的強化を実施することが記載されているが、これも感光性樹脂を用いたものではなく、多孔質性シリカの記述も全くない。

特開2002-3665号公報には、非感光性の樹脂の補強硬化を目的としてシリカを混合するという一般的な記述に留まっており、実施例において無孔質微粒子シリカのみ使用されている。これらは感光性樹脂を用いず、熱により硬化させているため、硬化速度が遅く、そのため成膜精度が劣る。

【0005】

他方、日本国特許2846954号、2846955号（米国特許第5798202号、第5804353号）にはSBS、SIS、SEBS等の熱可塑性エラストマーを機械的、光化学的、熱化学的に強化された材料を用いることが開示されている。熱可塑性エラストマーを用いる場合、赤外線領域の発振波長を有するレーザーを用いて彫刻を実施すると、熱によりレーザービーム径の寸法を大きく逸脱した部分の樹脂までが溶融するため、高解像度の彫刻パターンを形成することができない。そのため、熱可塑性エラストマー層に充填剤を添加することにより機械的に強化を図ることが必須とされている。前記特許では、熱可塑性エラストマー層の機械的強化とレーザー光の吸収性向上を目的として、特に機械的強化効果の極めて高いカーボンブラックが多量に混合されている。しかしながら、カーボンブラックが多量に混合されているために、光を用いて光化学的強化を試みる場合、どうしても光線透過性を犠牲にすることになる。したがって、これら

の材料をレーザー彫刻すると除去が難しいカス（液状の粘調物を含む）が大量に発生し、その処理に多大な時間を要するばかりでなく、レリーフに融解によるエッジ（樹脂の縁）を生じたり、網点の形状が崩れるなどの難点を生じる。

【0006】

また、特にレーザー彫刻の際に樹脂の分解生成物であると推定される液状のカスが大量に発生すると、レーザー装置の光学系を汚すばかりでなく、レンズ、ミラー等の光学部品の表面に付着した液状樹脂が焼きつきを発生させ、装置上のトラブルの大きな要因となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

直接レーザー彫刻してレリーフ画像を制作する際のカスの発生を抑制し、そのカスを容易に除去できるばかりでなく、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さい印刷版を製作しうる印刷原版用樹脂組成物の提供。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討し、20℃において固体状の樹脂（a）、重合性不飽和基を有する有機化合物（b）、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が 1 nm 以上 1000 nm 以下、細孔容積が 0.1 ml/g 以上 10 ml/g 以下、かつ $10\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上 $2000\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である無機多孔質体（c）を含有するレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、レーザー光線照射により溶融あるいは分解し易い樹脂を用いること、樹脂の溶融あるいは分解により多量に発生する粘調性の液状カスを無機多孔質体（c）で吸収除去することが、本発明の設計思想である。また、無機多孔質体（c）として無機系微粒子を用いるのは、レーザー光線照射により溶融あるいは変形せずに、多孔質性を保持させるためである。

【0010】

本発明は下記の通りである。

1. 20℃において固体状の樹脂(a)、重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が 1 nm 以上 1000 nm 以下、細孔容積が 0.1 ml/g 以上 10 ml/g 以下、かつ吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上 $2000\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である無機多孔質体(c)を含有するレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

2. 20℃において固体状の樹脂(a)の数平均分子量が5000から30万、重合性不飽和基を有する有機化合物(b)の数平均分子量が5000未満である、1.に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

3. 20℃において固体状の樹脂(a)が、軟化温度が500℃以下の熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂を樹脂(a)全体量の30wt%以上含有する1.に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【0011】

4. 有機化合物(b)の全体量の20wt%以上が脂環族、芳香族の少なくとも1種類以上の誘導体である1.に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

5. 多孔質無機吸収剤(c)の数平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である1.に記載のレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

6. 前記1.から5.のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を、シート状、又は円筒状に成形したのち、光、若しくは電子線の照射により架橋硬化せしめて得られるレーザー彫刻印刷原版。

7. 前記6.に記載の印刷原版の下部に、ショアA硬度が20度以上70度以下の一定厚さのエラストマー層を少なくとも1層有する多層レーザー彫刻印刷原版。

8. エラストマー層が常温で液状の感光性樹脂組成物を硬化して形成される7.記載の多層レーザー彫刻印刷原版。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、さらに詳細に本発明の好ましい実施態様を中心に説明する。本発明の樹

脂 (a) は、エラストマー性樹脂であっても非エラストマー性樹脂であっても構わない。また、熱可塑性樹脂を、樹脂 (a) 全重量の 30 wt % 以上、好ましくは 50 wt % 以上、更に好ましくは 70 wt % 以上含有していることが望ましい。熱可塑性樹脂の含有率が 30 wt % 以上であれば、レーザー光線照射により樹脂が十分に流動化するため、無機多孔質体に吸収される。ただし、軟化温度が 350℃ を越えて大きい樹脂を用いる場合、シート状あるいは円筒状に成形する温度も当然高くなるため、他の有機物が熱で変性、分解することが懸念されるため、軟化温度が 350℃ を越えて高い樹脂に関しては、溶剤可溶性樹脂を溶剤に溶かした状態で塗布し使用しても構わない。

【0013】

本発明の技術的特徴は、レーザー光線の照射により液状化したカスを、無機多孔質体を用いて吸収除去することにあるため、液状化し易い樹脂や分解し易い樹脂が好ましい。分解し易い樹脂としては、分子鎖中に分解し易いモノマー単位としてスチレン、アクリルエステル類、メタクリルエステル類、エステル化合物類、エーテル化合物類、ニトロ化合物類、脂肪族環状化合物類等が含まれていることが好ましい。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等のポリエーテル類、脂肪族ポリカーボネート類、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ニトロセルロース、ポリオキシエチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロヘキサジエン水添物、あるいは分岐構造の多いデンドリマー等の樹脂は、分解し易いものの代表例である。樹脂の分解し易さを測る指標として、空気下において熱重量分析法を用いて測定した重量減少率がある。本発明で用いる樹脂 (a) の重量減少率は、500℃ において 50 wt % 以上であることが好ましい。50 wt % 以上であれば、レーザー光線の照射により樹脂を十分に分解させることができる。

【0014】

本発明で用いる熱可塑性エラストマーとして特に限定するものではないが、スチレン系熱可塑性エラストマーである SBS (ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン)、SIS (ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン)、SEBS (ポリスチレンーポリエチレン／ポリブチレンーポリスチレン) 等、オレ

フィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコーン系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。熱可塑性エラストマーは加熱することにより流動化するため、本発明の必須構成要素である無機多孔質体(c)と混合することが可能となる。熱可塑性エラストマーとは、加熱することにより流動し通常の熱可塑性プラスチック同様成形加工ができ、常温ではゴム弾性を示す材料である。分子構造としては、ポリエーテルあるいはゴム分子のようなソフトセグメントと、常温付近では加硫ゴムと同じく塑性変形を防止するハードセグメントからなり、ハードセグメントとしては凍結相、結晶相、水素結合、イオン架橋など種々のタイプが存在する。

【0015】

印刷版の用途により、熱可塑性エラストマーの種類を選択できる。例えば、耐溶剤性が要求される分野では、ウレタン系、エステル系、アミド系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましく、耐熱性が要求される分野では、ウレタン系、オレフィン系、エステル系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましい。また、熱可塑性エラストマーの種類により、硬度を大きく変えることができる。通常の印刷版での用途では、ショアA硬度が20～75度の領域、紙、フィルム、建築材料の表面凹凸パターンを形成するエンボス加工の用途では、比較的硬い材料が必要であり、ショアD硬度で、30～80度の領域である。

【0016】

本発明の熱可塑性樹脂において非エラストマー性のもので、特に限定するものではないが、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

本発明の熱可塑性樹脂の軟化温度は、50℃以上500℃以下、より好ましくは80℃以上350℃以下、更に好ましい範囲は100℃以上250℃以下である。軟化温度が50℃以上であれば常温で固体として取り扱うことができ、シート状あるいは円筒状に加工したものを変形させずに取り扱うことができる。また

軟化温度が500℃以下である場合、シート状あるいは円筒状に加工する際に極めて高い温度に加熱する必要がなく、混合する他の化合物を変質、分解させずに済む。本発明の軟化温度の測定は、動的粘弾性測定装置を用い、室温から温度を上昇していった場合、粘性率が大きく変化する（粘性率曲線の傾きが変化する）最初の温度で定義する。

【0017】

また、本発明の樹脂（a）として溶剤可溶性樹脂であっても構わない。具体的には、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、ノボラック樹脂、アルキッド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

【0018】

本発明の樹脂（a）は、通常反応性の高い重合性不飽和基を持たないものが多いが、分子鎖の末端あるいは側鎖に反応性の高い重合性不飽和基を有していても構わない。反応性の高い重合性不飽和基を有する樹脂（a）を用いた場合、極めて機械的強度の高い印刷原版を作製することができる。しかしながら、反応性の高い重合性不飽和基の存在量が1分子あたり平均で2を越えて大きい場合、光を照射して硬化させたものの収縮が大きくなるので、好ましい存在量としては1分子あたり平均2以下である。特にポリウレタン系、ポリエステル系熱可塑性エラストマーでは、比較的簡単に分子内に反応性の高い重合性不飽和基を導入することが可能である。ここで言う分子内とは高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接、重合性不飽和基が付いている場合なども含まれる。例えば直接、重合性の不飽和基をその分子末端に導入したものを用いても良いが、別法として、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ケトン基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基などの反応性基を複数有する数千程度の分子量の上記成分の反応性基と結合しうる基を複数有する結合剤（例えば水酸基やアミノ基の場合のポリイソシアネートなど）を反応させ、分子量の調節、及び末端の結合性基への変換を行った後、この末端結合性基と反応する基と重合性不飽和基を有する有機化合物と反応させて末端に重合性不飽和基を導入する方法などの方法が

好適にあげられる。

【0019】

本発明の樹脂（a）の数平均分子量は、5000以上30万以下が好ましく、より好ましくは7000以上20万以下、更に好ましくは1万以上10万以下である。数平均分子量が5000以上である場合、硬化物の機械的強度を十分確保でき、30万以下である場合、レーザー光が照射された部分で樹脂が溶融あるいは分解することにより、その除去が十分となる。本発明の数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定し、分子量既知のポリスチレン標品に対して評価したものである。

【0020】

本発明の有機化合物（b）は、ラジカル、または付加重合反応に関与する不飽和結合を有した化合物であり、樹脂（a）との希釈のし易さを考慮すると数平均分子量は5000未満が好ましい。有機化合物（b）は例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類、アセチレン類、（メタ）アクリル酸及びその誘導体、ハロオレフィン類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、（メタ）アクリルアミド及びその誘導体、アリルアルコール、アリルイソシアネート等のアリル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、酢酸ビニル類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、シアネートエステル類等があげられるが、その種類の豊富さ、価格等の観点から（メタ）アクリル酸及びその誘導体が好ましい例である。

【0021】

該誘導体は、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケン、ビスシクロアルケンなどの脂環族、ベンジル、フェニル、フェノキシなどの芳香族、アルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、（アルキル／アリルオキシ）ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールのエステルなどがあげられる。

【 0 0 2 2 】

本発明において、これら重合性の不飽和結合を有する有機化合物（b）はその目的に応じて1種若しくは2種以上のものを選択できる。例えば印刷版として用いる場合、印刷インキの溶剤であるアルコールやエステル等の有機溶剤に対する膨潤を押さえるために用いる有機化合物として長鎖脂肪族、脂環族または芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましい。

本発明の樹脂組成物より得られる印刷原版の機械強度を高めるためには、有機化合物（b）としては脂環族または芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましく、この場合、有機化合物（b）の全体量の20wt%以上であることが好ましく、更に好ましくは50wt%以上である。

印刷版の反撥弾性を高めるため例えば特開平7-239548号に記載されているようなメタクリルモノマーを使用するとか、公知の印刷用感光性樹脂の技術知見等を利用して選択することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の必須成分である無機多孔質体（c）とは、粒子中に微小細孔を有する、あるいは微小な空隙を有する無機粒子であり、レーザー彫刻において多量に発生する粘調性の液状カスを吸収除去するための添加剤であり、版面のタック防止効果も有する。本発明の無機多孔質体は粘調な液状カスの除去を最大の目的として添加するものであり、数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量がその性能に大きく影響する。

【 0 0 2 4 】

本発明はレーザー照射により切断され易い樹脂を採用し、それ故分子の切断時に多量に低分子のモノマー、オリゴマー類が発生するため、この粘調性の液状カスを多孔質無機吸収剤を用いて行うという、これまでの技術思想に全くない新しい概念を導入していることに最大の特徴がある。したがって、前述した通り粘調性液状カスの除去に用いる多孔質シリカを含む多孔質無機吸収剤の数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量、給油量等の物性が極めて重要な要素となる。例えば、多孔質シリカの選定においても、ヒュームドシリカのように無孔質微粒や細孔径が小さく液状カスを十分に吸収できないもの等、単一粒子

では粘調性液状カスの除去に関して効果の極めて低いものも存在し、また、樹脂の分子量あるいは樹脂の粘度も粘調性液状カスの除去にも大きく影響する。

【 0 0 2 5 】

本発明の無機多孔質体 (c) は数平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この数平均粒径の範囲より小さいものを用いた場合、本発明の樹脂組成物より得られる原版をレーザーで彫刻する際に粉塵が舞い、彫刻装置を汚染しやすい。樹脂 (a) 及び有機化合物 (b) との混合を行う際に粘度の上昇、気泡の巻き込み、粉塵の発生等がおこりやすい。他方、上記数平均粒径の範囲より大きなものを用いた場合、レーザー彫刻した際レリーフ画像に欠損が生じやすく、印刷物の精細さを損ないやすい。より好ましい平均粒子径の範囲は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、更に好ましい範囲は $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。本発明において多孔質無機吸収剤の平均粒子径は、レーザー散乱式粒子径分布測定装置 (堀場製作所社製、商標「LA910」) を用いて測定した値である。

【 0 0 2 6 】

無機多孔質体 (c) の比表面積の範囲は、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。より好ましい範囲は、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合、レーザー彫刻時の液状カスの除去が充分となり、また、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、感光性樹脂組成物の粘度上昇を抑え、また、チキソトロピー性を抑えることができる。本発明において比表面積は、 -196°C における窒素の吸着等温線から B E T 式に基づいて求められる。

【 0 0 2 7 】

無機多孔質体 (c) の平均細孔径は、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収量に極めて大きく影響を及ぼす。平均細孔径の好ましい範囲は、 1 nm 以上 1000 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以上 200 nm 以下、更に好ましくは 2 nm 以上 50 nm 以下である。平均細孔径が 1 nm 以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収性が確保でき、 1000 nm 以下である場合、粒子の比表面積が大きく液状カスの吸収量を十分に確保できる。平均細孔径が 1 nm 未満の場合、液状カスの吸収量が少ない理由については明確になっていないが、

液状カスが粘調性であるため、ミクロ孔に入り難く吸収量が少ないためではないかと推定している。例えばゼオライト、モルデナイト、ホーランドイト、トドロカイト、フォージャサイト等は1 nm未満のミクロ孔を有する多孔質粒子であり、比表面積も大きいが、前記液状カスの除去に関して効果を発現しない。本発明の平均細孔径は、窒素吸着法を用いて測定した値である。平均細孔径が2～50 nmのものは特にメソ孔と呼ばれ、メソ孔を有する多孔質粒子が液状カスを吸収する能力が極めて高い。本発明において細孔径分布は、-196℃における窒素の吸着等温線から求められる。

【0028】

無機多孔質体(c)の細孔容積は、0.1 ml/g以上10 ml/g以下、好ましくは0.2 ml/g以上5 ml/g以下である。細孔容積が0.1 ml/g以上の場合、粘調性液状カスの吸収量は十分であり、また10 ml/g以下の場合、粒子の機械的強度を確保することができる。本発明において細孔容積の測定には、窒素吸着法を用いる。本発明において細孔容積は、-196℃における窒素の吸着等温線から求められる。

【0029】

液状カス吸着量を評価する指標として、吸油量がある。これは、無機多孔質体100 gが吸収する油の量で定義する。本発明で用いる無機多孔質体の吸油量の好ましい範囲は、10 ml/100 g以上2000 ml/100 g以下、より好ましくは50 ml/100 g以上1000 ml/100 g以下である。吸油量が10 ml/100 g以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの除去が十分であり、また2000 ml/100 g以下であれば、無機多孔質体の機械的強度を十分に確保できる。吸油量の測定は、JIS-K5101に準じて行った。

【0030】

無機多孔質体(c)は、特に赤外線波長領域のレーザー光照射により変形あるいは溶融せずに多孔質性を保持することが好ましい。950℃において2時間処理した場合の灼熱減量が、15 wt %以下が好ましく、より好ましくは10 wt %以下であることが望ましい。

無機多孔質体の粒子形状は特に限定するものではなく、球状、扁平状、針状、無定形、あるいは表面に突起のある粒子などを使用することができる。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジ等の均一な細孔径を有する球状顆粒体など使用することも可能である。特に限定するものではないが、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス等を挙げることができる。また、層状粘土化合物などのように、層間に数 nm～100 nm の空隙が存在するものについては、細孔径を定義できないため、本発明においては層間に存在する空隙の間隔を細孔径と定義する。

【0031】

更にこれらの細孔あるいは空隙にレーザー光の波長の光を吸収する顔料、染料等の有機色素を取り込ませることもできる。

また、無機多孔質体の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機化合物で被覆し表面改質処理を行い、より親水性化あるいは疎水性化した粒子を用いることもできる。

本発明において、これらの無機多孔質体 (c) は 1 種類もしくは 2 種類以上のものを選択でき、無機多孔質体 (c) を添加することによりレーザー彫刻時の液状カスの発生抑制、及びレリーフ印刷版のタック防止等の改良が有効に行われる。

【0032】

本発明の感光性樹脂組成物における樹脂 (a)、有機化合物 (b)、及び無機多孔質体 (c) の割合は、通常、樹脂 (a) 100 重量部に対して、有機化合物 (b) は 5～200 重量部が好ましく、20～100 重量部の範囲がより好ましい。又、無機多孔質体 (c) は 1～100 重量部が好ましく、2～50 重量部の範囲がより好ましい。更に好ましい範囲は、2～20 重量部である。

有機化合物 (b) の割合が、上記の範囲より小さい場合、得られる印刷版などの硬度と引張強伸度のバランスがとりにくいなどの不都合を生じやすく、上記の範囲より大きい場合には架橋硬化の際の収縮が大きくなり、厚み精度が悪化する傾向がある。

【0033】

又、無機多孔質体(c)の量が上記の範囲より小さい場合、樹脂(a)及び有機化合物(b)の種類によっては、版面のタック防止効果、及びレーザー彫刻した際に、彫刻液状カスの発生を抑制するなどの効果が十分発揮されない場合があり、上記の範囲より大きい場合には、印刷版が脆くなる。また、透明性が損なわれる場合があり、また、特にフレキソ版として利用する際には、硬度が高くなりすぎてしまう場合がある。光、特に紫外線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させレーザー彫刻印刷原版を作製する場合、光線透過性が硬化反応に影響する。したがって、用いる無機多孔質体の屈折率が感光性樹脂組成物の屈折率に近いものを用いることが有効である。

【0034】

感光性樹脂組成物中に無機多孔質体を混合する方法として、熱可塑性樹脂を加熱して流動化させた状態で直接無機多孔質体(c)を添加する方法、あるいは熱可塑性樹脂と光重合性有機化合物(b)を最初に混練した中に無機多孔質体(c)を添加する方法のいずれでも構わない。ただし、特に分子量の低い光重合性有機物(b)に直接、無機多孔質体(c)を混合する方法は避けることが好ましい。すなわち、この第三の方法を用いた場合、無機多孔質体のカス吸収性能を低下させることがある。この理由は明確ではないが、無機多孔質体粒子中の細孔あるいは空隙に低粘度の有機化合物が侵入し、印刷原版を作製する際の露光工程において、細孔内の重合性有機物(b)が硬化し細孔あるいは空隙を埋めてしまうためではないかと推定している。

【0035】

本発明の感光性樹脂組成物を光もしくは電子線の照射により架橋して印刷版などとしての物性を発現させるが、その際に重合開始剤を添加することができる。重合開始剤は一般に使用されているものから選択でき、例えば高分子学会編「高分子データ・ハンドブッカー基礎編」1986年培風館発行、にラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の開始剤が例示されている。また、光重合開始剤を用いて光重合により架橋を行なうことは、本発明の樹脂組成物の貯蔵安定性を保ちながら、生産性良く印刷原版を生産出来る方法として有用であり、その際に用

いる開始剤も公知のものが使用できるが、例えばベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類等の光ラジカル重合開始剤のほか、光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤あるいは光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などが挙げられる。重合開始剤の添加量は樹脂(a)と有機化合物(b)の合計量の0.01~10wt%が好ましい。

【0036】

その他、本発明の樹脂組成物には用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。

本発明の樹脂組成物をシート状、もしくは円筒状に成形する方法は、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、注型法、ポンプや押し出し機等の機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせる、ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法等が例示できる。その際、樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行なうことも可能である。

【0037】

また、必要に応じて圧延処理、研削処理などをほどこしても良い。通常はPETやニッケルなどの素材からなるバックフィルムといわれる下敷きの上に成形される場合が多いが、直接印刷機のシリンダー上に成形する場合などもありうる。バックフィルムの役割は、印刷原版の寸法安定性を確保することである。したがって、寸法安定性の高いものを選択する必要がある。線熱膨張係数を用いて評価すると、好ましい材料の上限値は100ppm/℃以下、更に好ましくは70ppm/℃以下である。

p m/°C 以下である。材料の具体例としては、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビスマレイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンチオエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂からなる液晶樹脂、全芳香族ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。また、これらの樹脂を積層して用いることもできる。例えば、厚み 4.5 μ m の全芳香族ポリアミドフィルムの両面に厚み 50 μ m のポリエチレンテレフタレートの層を積層したシート等でもよい。

【0038】

また、バックフィルムの線熱膨張係数を小さくする方法として、充填剤を添加する方法、全芳香族ポリアミド等のメッシュ状クロス、ガラスクロスなどに樹脂を含浸あるいは被覆する方法などを挙げることができる。充填剤としては、通常用いられる有機系微粒子、金属酸化物あるいは金属等の無機系微粒子、有機・無機複合微粒子など用いることができる。また、多孔質微粒子、内部に空洞を有する微粒子、マイクロカプセル粒子、低分子化合物が内部にインターカレーションする層状化合物粒子を用いることもできる。特に、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ゼオライト等の金属酸化物微粒子、ポリスチレン・ポリブタジエン共重合体からなるラテックス微粒子、高結晶性セルロース等の天然物系の有機系微粒子等が有用である。

【0039】

本発明で用いるバックフィルムの表面に物理的、化学的処理を行うことにより、感光性樹脂組成物層あるいは接着剤層との接着性を向上させることができる。物理的処理方法としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウェットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線あるいは真空紫外線照射法などを挙げることができる。また、化学的処理方法としては、強酸・強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などである。

【0040】

成形された感光性樹脂組成物は光もしくは電子線の照射により架橋せしめ、印刷原版を形成する。また、成型しながら光もしくは電子線の照射により架橋させ

ることできる。その中でも光を使って架橋させる方法は、装置が簡便で厚み精度が高くできるなどの利点を有し好適である。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられ、その他公知の方法で硬化を行うことができる。硬化に用いる光源は、1種類でも構わないが、波長の異なる2種類以上の光源を用いて硬化させることにより、樹脂の硬化性が向上することがあるので、2種類以上の光源を用いることも差し支えない。

【0041】

レーザー彫刻に用いる原版の厚みは、その使用目的に応じて任意に設定して構わないが、印刷版として用いる場合には、一般的に0.1～7mmの範囲である。場合によっては、組成の異なる材料を複数積層していても構わない。

本発明では、レーザー彫刻される層の下部にエラストマーからなるクッション層を形成することできる。一般的にレーザー彫刻される層の厚さは、0.1～数mmであるため、それ以外の下部層は組成の異なる材料であっても構わない。クッション層としては、ショアA硬度が20から70度のエラストマー層であることが好ましい。ショアA硬度が20度以上である場合、適度に変形するため、印刷品質を確保することができる。また、70度以下であれば、クッション層としての役割を果たすことができる。より好ましいショアA硬度の範囲は、30～60度である。

【0042】

前記クッション層は、特に限定せず、熱可塑性エラストマー、光硬化型エラストマー、熱硬化型エラストマー等ゴム弾性を有するものであれば何でも構わない。ナノメートルレベルの微細孔を有する多孔質エラストマー層であってもよい。特にシート状あるいは円筒状印刷版への加工性の観点から、光で硬化する液状感光性樹脂組成物を用い、硬化後にエラストマー化する材料を用いることが簡便であり好ましい。

【0043】

クッション層に用いる熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン系熱可塑性エラストマーであるSBS（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレ

ン)、SIS (ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレン)、SEBS (ポリスチレンーポリエチレン/ポリブチレンーポリスチレン) 等、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0044】

光硬化型エラストマーとしては、前記熱可塑性エラストマーに光重合性モノマー、可塑剤および光重合開始剤等を混合したもの、プラスチック樹脂に光重合性モノマー、光重合開始剤等を混合した液状組成物などを挙げることができる。本発明では、微細パターンの形成機能が重要な要素である感光性樹脂組成物の設計思想とは異なり、光を用いて微細なパターンの形成を行う必要がなく、全面露光により硬化させることにより、ある程度の機械的強度を確保できれば良いため、材料の選定において自由度が極めて高い。

【0045】

また、硫黄架橋型ゴム、有機過酸化物、フェノール樹脂初期縮合物、キノンジオキシム、金属酸化物、チオ尿素等の非硫黄架橋型ゴムを用いることもできる。

更に、テレケリック液状ゴムを反応する硬化剤を用いて3次元架橋させてエラストマー化したものを使用することもできる。

本発明において多層化する場合、前記バックフィルムの位置は、クッション層の下、すなわち印刷原版の最下部、あるいは、レーザー彫刻可能な感光性樹脂層とクッション層との間の位置、すなわち印刷原版の中央部、いずれの位置でも構わない。

また、本発明のレーザー彫刻印刷版の表面に改質層を形成させることにより、印刷版表面のタックの低減、インク濡れ性の向上を行うこともできる。改質層としては、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等の表面水酸基と反応する化合物で処理した被膜、あるいは多孔質無機粒子を含有するポリマーフィルムを挙げることができる。

【0046】

広く用いられているシランカップリング剤は、基材の表面水酸基との反応性の

高い官能基を分子内に有する化合物であり、そのような官能基とは、例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジエトキシシリル基、ジメトキシシリル基、ジモノクロロシリル基、モノエトキシシリル基、モノメトキシシリル基、モノクロロシリル基を挙げることができる。また、これらの官能基は分子内に少なくとも1つ以上存在し、基材の表面水酸基と反応することにより基材表面に固定化される。更に本発明のシランカップリング剤を構成する化合物は、分子内に反応性官能基としてアクリロイル基、メタクリロイル基、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、パーフルオロアルキル基、及びメルカプト基から選ばれた少なくとも1個の官能基を有するもの、あるいは長鎖アルキル基を有するものを用いることができる。

【0047】

また、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリロキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（オクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルスルフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート等の化合物を挙げることができる。

【0048】

表面に固定化したカップリング剤分子が特に重合性反応基を有する場合、表面への固定化後、光、熱、あるいは電子線を照射し架橋させることにより、より強固な被膜とすることもできる。

本発明では、上記のカップリング剤に、必要に応じ、水-アルコール、或いは酢酸水-アルコール混合液で希釈して、調整する。処理液中のカップリング剤の

濃度は、0.05～10.0重量%が好ましい。

【0049】

本発明におけるカップリング剤処理法について説明する。前記のカップリング剤を含む処理液を、印刷原版、あるいはレーザー彫刻後の印刷版表面に塗布して用いられる。カップリング剤処理液を塗布する方法に特に限定はなく、例えば浸漬法、スプレー法、ロールコート法、或いは刷毛塗り法等を適応することが出来る。また、被覆処理温度、被覆処理時間についても特に限定はないが、5～60℃であることが好ましく、処理時間は0.1～60秒であることが好ましい。更に樹脂版表面上の処理液層の乾燥を加熱下に行うことが好ましく、加熱温度としては50～150℃が好ましい。

【0050】

カップリング剤で印刷版表面を処理する前に、キセノンエキシマランプ等の波長が200nm以下の真空紫外線領域の光を照射する方法、あるいはプラズマ等の高エネルギー雰囲気に曝すことにより、印刷版表面に水酸基を発生させ高密度にカップリング剤を固定化することもできる。

また、無機多孔質体粒子を含有する層が印刷版表面に露出している場合、プラズマ等の高エネルギー雰囲気下で処理し、表面の有機物層を若干エッチング除去することにより印刷版表面に微小な凹凸を形成させることができる。この処理により印刷版表面のタックを低減させること、および表面に露出した無機多孔質体粒子がインクを吸収しやすくすることによりインク濡れ性が向上する効果も期待できる。

【0051】

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとしてコンピューターを利用してレーザー装置を操作し、原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよいが、彫刻を高速度で行なうためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザーやYAGレーザー、半導体レーザー等の赤外線あるいは赤外線放出固体レーザーが好ましいものの一つである。また、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第3あるいは

第4 高調波へ波長変換したYAGレーザー、銅蒸気レーザー等は、有機分子の結合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適する。また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でも良い。一般には樹脂は炭酸ガスレーザーの $10\mu\text{m}$ 近傍に吸収を持つため、特にレーザー光の吸収を助けるような成分の添加は必須ではないが、YAGレーザーは $1.06\mu\text{m}$ 近傍の波長であり、この波長の吸収を有するものはあまり無い。その場合、これの吸収を助ける成分である、染料、顔料の添加が好ましい。このような染料の例としては、ポリ（置換）フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物、；シアニン化合物；スクアリリウム染料；カルコゲノピリロアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス（カルコゲノピリロ）ポリメチン染料；オキシインドリン染料；ビス（アミノアリール）ポリメチン染料；メロシアニン染料；及びキノイド染料などが挙げられる。顔料の例としてはカーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロームアルミネート、酸化鉄等の暗色の無機顔料や鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉およびこれら金属にSi、Mg、P、Co、Ni、Y等をドーピングしたもの等が挙げられる。これら染料、顔料は単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良いし、複層構造にするなどのあらゆる形態で組み合わせても良い。

【0052】

レーザーによる彫刻は酸素含有ガス下、一般には空気存在下もしくは気流下に実施するが、炭酸ガス、窒素ガス下でも実施できる。彫刻終了後、レリーフ印刷版面にわずかに発生する粉末状もしくは液状の物質は適当な方法、例えば溶剤や界面活性剤の入った水等で洗いとる方法、高圧スプレー等により水系洗浄剤を照射する方法、高圧スチームを照射する方法などを用いて除去しても良い。

本発明の原版は印刷版用レリーフ画像の他、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子部品作成に用いられる抵抗体、導電体ペーストのパターニング用レリーフ画像、窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に応用し利用できる。

【0053】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例及び比較例中、レーザー彫刻はB A A S E L社製、商標「T Y P S T A M P L A S S N 09」を用いて行い、彫刻のパターンは、網点、500 μ m幅の凸線による線画、及び、500 μ m幅の白抜き線を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さは0.55 mmとした。

【0054】

レーザー彫刻後、エタノールもしくはアセトンを含浸させた不織布（旭化成株式会社製、商標「B E M C O T M-3」）を用いてレリーフ印刷版上のカスを拭き取った。レーザー彫刻前の印刷原版、レーザー彫刻直後の印刷版、及び拭き取り後のレリーフ印刷版各々重量を測定し、式（1）により、彫刻時のカス残存率を求めた。

$$(\text{彫刻直後の版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \div (\text{彫刻前の原版重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \times 100$$

(1)

【0055】

また、拭き取り後のレリーフ印刷版面のタック測定は株式会社東洋精機製作所製タックテスターを用いて行なった。タック測定は、20℃において、試料片の平滑な部分に半径50 mm、幅13 mmのアルミニウム輪の幅13 mmの部分と接触させ、該アルミニウム輪に0.5 kgの荷重を加え4秒間放置した後、毎分30 mmの一定速度で前記アルミニウム輪を引き上げ、アルミニウム輪が試料片から離れる際の抵抗力をプッシュプルゲージで読み取る。この値が大きいもの程、ベトツキ度が大きい。

更に、彫刻した部位のうち、80 l p iで面積率約10%の網点部の形状を電子顕微鏡にて観察した。

【0056】

【実施例1～4、比較例1～2】

20℃において固体状の熱可塑性エラストマー樹脂として、旭化成株式会社製スチレンブタジエン共重合体、商標「タフブレンA」（以下略してS B S）を用

い、表1に示すように重合性モノマー、富士シリシア化学株式会社製、多孔質性微粉末シリカである、商標「サイロスフェアC-1504」（以下略してC-1504、数平均粒子径 $4.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $520\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 12nm 、細孔容積 $1.5\text{ml}/\text{g}$ 、灼熱減量 $2.5\text{wt}\%$ 、吸油量 $290\text{ml}/100\text{g}$ ）、商標「サイロホーピック4004」（以下略してCH-4004、数平均粒子径 $8.0\mu\text{m}$ 、比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 17nm 、細孔容積 $1.25\text{ml}/\text{g}$ 、灼熱減量 $5.0\text{wt}\%$ 、吸油量 $200\text{ml}/100\text{g}$ ）、商標「サイリシア470」（以下略してC-470、数平均粒子径 $14.1\mu\text{m}$ 、比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 17nm 、細孔容積 $1.25\text{ml}/\text{g}$ 、灼熱減量 $5.0\text{wt}\%$ 、吸油量 $180\text{ml}/100\text{g}$ ）、およびゼオライト（数平均粒子径 $2.9\mu\text{m}$ 、比表面積 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 0.9nm 、吸油量 $45\text{ml}/100\text{g}$ ）、光重合開始剤、その他添加剤を加えて樹脂組成物を作成した。これらをPETフィルム上に厚さ 2.8mm のシート状に成形したのち、旭化成株式会社製ALF型213E露光機を用い、真空の条件下リーフ面 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、バック面 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で10分間露光し、印刷原版を作製した。

【0057】

これらをBAASEL社製のレーザー彫刻機をもちいて、パターンの彫刻を行った。その評価結果を表2に示す。

表2の彫刻後のカス拭き取り回数とは、彫刻後発生する粘調性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数であり、この回数が多いと液状カスの量が多いことを意味する。

本発明実施例および比較例で用いている熱可塑性エラストマーであるSBSの数平均分子量は、GPCを用いて測定しポリスチレン標品を基準として求めた値が、7.7万であった。

【0058】

本発明の実施例で用いている二重結合含有有機化合物の内、脂環族および芳香族の誘導体は、BZMA、CHMAおよびPEMAである。本発明の実施例で用いるSBSの軟化温度は、 130°C であった。軟化温度の測定には、レオメト

リックス・サイエンティフィック・エフ・イー社製の粘弾性測定装置、回転型のレオメーターを用いて測定した。測定周波数は10rad/秒、昇温速度は10℃/分で室温から加熱を開始し、最初に粘性率が大きく低下する温度を軟化点として求めた。

【0059】

【実施例5】

旭化成社製、商標「APR、F320」液状感光性樹脂組成物を厚さ2mmのシート状に成形する以外は、実施例1と同じ方法により光硬化させ、印刷原版のクッション層を形成した。このクッション層の上に実施例4で用いた液状感光性樹脂組成物（オ）を厚さ0.8mmに塗布し、その後の露光工程を経て、印刷原版を作製した。クッション層のショアA硬度は、55度であった。

炭酸ガスレーザーで彫刻後のカス残率は5.7wt%、彫刻後のカス拭き取り回数は3回以下、拭き取り後のレリーフ上のタックは83N/m、網点部の形状は円錐状で良好であった。

【0060】

【実施例6】

非エラストマー系の熱可塑性樹脂として、ポリスルホン樹脂（Amoco Polymer社製、商標「Udel P-1700」100重量部、実施例4と同じ二重結合含有有機化合物50重量部、無機多孔質体（富士シリシア化学社製、商標「サイロスフェアC-1504」）5重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.6重量部、添加剤として2,6-ジ-*t*-ブチルアセトフェノン0.5重量部、溶剤としてテトラヒドロフラン50重量部を混合攪拌して、液状の感光性樹脂組成物を得た。

【0061】

その後、得られた液状感光性樹脂組成物を、プラズマ処理された厚さ50μmの全芳香族ポリアミドフィルム（旭化成社製、商標「アラミカ」）上に厚さ1.5mmのシート状に成形した。液状感光性樹脂組成物中に溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）が存在しているため、1.5mmのシート状に成形する際に、3回に分けて塗布し、各回毎に風乾後、乾燥機を用いてTHFを完全に除去し

た。更に、旭化成社製ALF型213E露光機を用い、真空の条件下レリーフ面 $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、バック面 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で10分間露光し、印刷原版を作製した。

【0062】

炭酸ガスレーザー（BAASEL社製、商標「TYP STAMPLAS SN09」）で彫刻後のカス残率は7.5wt%、彫刻後のカス拭き取り回数は3回以下、拭き取り後のレリーフ上のタックは80N/m、網点部の形状は円錐状で良好であった。

ポリスルホン樹脂は20℃において固体状であり、軟化温度は190℃であった。軟化点の測定には、レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー社製の粘弾性測定装置、回転型のレオメーターを用いて行った。測定周波数は10rad/秒、昇温速度は10℃/分で室温から加熱を開始し、最初に粘性率が大きく低下する温度を軟化点として求めた。

本実施例で用いていたポリスルホン樹脂の数平均分子量は、GPCを用いて測定しポリスチレン標品に対して求めた値が、1.5万であった。

【0063】

【実施例7】

非エラストマー系の熱可塑性樹脂として、ポリスルホン樹脂（Amoco Polymer社製、商標「Udel P-1700」70重量部、軟化温度が500℃より高い溶剤可溶型ポリイミド樹脂30重量部、実施例4と同じ二重結合含有有機化合物50重量部、無機多孔質体（富士シリシア化学社製、商標「サイロスフェアC-1504」）5重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.6重量部、添加剤として2,6-ジ-tert-ブチルアセトフェノン0.5重量部、溶剤としてテトラヒドロフラン50重量部を混合攪拌して、液状の感光性樹脂組成物を得た。

【0064】

実施例6と同様にして、印刷原版を作製した。炭酸ガスレーザー（BAASEL社製、商標「TYP STAMPLAS SN09」）で彫刻後のカス残率は7.5wt%、彫刻後のカス拭き取り回数は3回以下、拭き取り後のレリーフ

上のタックは50N/m、網点部の形状は円錐状で良好であった。

【0065】

【比較例3】

有機多孔質球状微粒子を使用する以外は、実施例4と同じ方法で、印刷原版を作製した。有機多孔質微粒子は、架橋ポリスチレンからなり、数平均粒子径8 μ m、比表面積200m²/g、平均細孔径50nmの微粒子であった。

炭酸ガスレーザーで彫刻後、粘調性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は30回を越えて必要であった。これは、有機多孔質微粒子がレーザー光照射により溶融・分解し、多孔質性を保持できなかったものと推定される。

【0066】

【表1】

	樹脂 (a) 種類 配合量	二重結合含有有機化合物 種類 配合量	無機多孔質体 種類 配合量	重合開始剤 種類 配合量	その他の添加剤 種類 配合量
実施例1	SBS 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	C-1504 5	DMPAP 0.6	BHT 0.5
比較例1	SBS 100	同上	なし	同上	同上
実施例2	SBS 100	同上	CH-4004 5	同上	同上
実施例3	SBS 100	同上	C-470 5	同上	同上
実施例4	SBS 100	LMA 6 PPMA 15 DEEHEA 25 TEGDMA 2 TMPTMA 2	C-1504 5	同上	同上
実施例5	SBS 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	C1504 5	同上	BHT 0.5 LB 5
比較例2	SBS 100	同上	ゼオライト 5	同上	BHT 0.5

表中の配合量の単位： 重量部

(略語の説明)

LMA : ラウリルメタクリレート(Mn254)
 PPMA : ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(Mn400)
 DEEHEA : ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルメタクリレート(Mn286)
 TEGDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート(Mn330)
 TMPTMA : トリメチロールプロパントリメタクリレート(Mn339)
 BZMA : ベンジルメタクリレート(Mn176)
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート(Mn167)
 BDEGMA : ブトキシジエチレングリコールメタクリレート(Mn230)
 PEMA : フェノキシエチルメタクリレート(Mn206)
 DMPAP : 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン
 BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチルアセトフェノン
 LB : ラウリン酸-n-ブチル

(補足説明) : 上記略語の説明中の(Mn)は、分子量を示す。

【0067】

【表 2】

	彫刻後のカス残率 ^{*1)} (wt%)	彫刻後のカス拭き 取り回数 (エタノール付きBEMCOT)	拭き取り後の レリーフ上のタック (N/m)	網点部の形状
実施例1	8.0	≤3	55	円錐状で良好
比較例1	12.5	30<	180	部分的に崩れて若干不鮮明
実施例2	7.0	≤3	85	円錐状で良好
実施例3	9.5	≤3	88	円錐状で良好
実施例4	12.0	≤3	65	円錐状で良好
比較例2	16.0	10	260	円錐状で良好
実施例5	8.0	≤3	110	円錐状で良好

* 1) 彫刻後のカス残率＝

(彫刻直後の版の重量－拭き取り後の版の重量) ÷ (彫刻前の原版重量－拭き取り後の版の重量) × 100

【0068】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物を用い架橋した原版は、レーザー彫刻する際に、カスの発生を抑制し、そのカスを容易に除去できるばかりでなく、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さく、優れた印刷版が製作可能である。さらに前記した如く、各種の用途にも応用されるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 直接レーザー彫刻してレリーフ画像を制作する際のカスの発生を抑制し、そのカスを容易に除去できるばかりでなく、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さく等の優れた印刷版が製作可能である印刷原版を作成できる樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が5000から30万、20℃において固体状の樹脂(a)、数平均分子量が5000未満の重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が 1 nm 以上 1000 nm 以下、細孔容積が 0.1 ml/g 以上 10 ml/g 以下、かつ吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上 $2000\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である無機多孔質体(c)を含有するレーザー彫刻印刷原版用感光性樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月22日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.